

Application Number 91103670

Publication Number 1057977

Title Method for making angular core-head to hot-extrude bend

Abstract This angle mandrel features that a coarse blank is made up by overlapping two angular main core plates made in a special approach and multiple secondary core plates and then welding them together and the coarse blank is minually trimmed into a finished product. The bend extruded with this angle mandrel can meet the requirements of standard without shaping step.

Application Number 00132747

Publication Number 1354223

Title Catalytic cracking catalyst for producing gasoline richly-containing paraffinic hydrocarbon

Abstract The present invention relates to a catalytic cracking catalyst for producing gasoline richly-containing isoparaffin. It is formed from (wt%) 0-70 wt% of clay, 5-90 wt% of inorganic oxide and 1-50 wt% of zeolite by using weight of catalyst as reference. The above-mentioned zeolite is the mixture of the supersiliceous Y zeolite, whose content is 25-75 wt% of the above-mentioned zeolite weight as reference and silicon-aluminium ratio is 5-15 and rare earth content (by RE₂O₃) is 8-20 wt%, and the supersiliceous Y zeolite, whose content is 25-75 wt% and silicon-aluminium ratio is 16-50 and rare earth content (by RE₂O₃) is 2-7 wt%. The application of said catalyst can obviously raise isoparaffin content in the gasoline.

Application Number 01115613

Publication Number 1382631

Title Rare-earth Y-type zeolite

Abstract A rare-earth Y-zeolite used for preparing the cracking catalyst of petroleum hydrocarbon has 4-15 wt.% of rare-earth content, 2.45-2.458 nm of crystal cell constant, 1000-1056 deg.C of differential thermal collapse temp, and 8.3-8.8 of Si/Al ratio. Its advantages are high activity and selectivity to heavy oil and coke, good hydrogen transfer activity, and high output rate of light oil.

Application Number 01115612

Publication Number 1382525

Title Process for preparing rare-earth type high-silicon gamma-zeolite

Abstract A process for preparing rare-earth contained high-Si Y-zeolite includes drying the rare-earth contained Y-zeolite until its water content is 10 wt.%, introducing SiCl₄ gas carrier by dried air in the weight ratio of 0.1-0.9 (SiCl₄):1 (Y-zeolite), reaction at 150-600 deg.C for 10 min-6 hr, scavenging with dried air for 5 min-2 hr, and washing in decaionic water. Its advantages are simple process, saving energy and no pollution.

Application Number 00109377

Publication Number 1325940

Title P-contained cracking catalyst for hydrocarbons and its preparing process

Abstract A phosphorus-contained cracking catalyst for hydrocarbons is prepared from Y molecular sieve or Y molecular sieve and MFI molecular sieve and/or beta molecular sieve (10-60 wt.%), clay (0-75), dual-alumina adhesive (10-60), P and rare-earth through treating molecular sieve with P-contained solution, mixing molecular sieves and then with clay and said adhesive, calcining at 500 deg.C or spray drying, and treating with P-contained solution. It can reduce the olefin content in gasoline fraction to 20-26 wt.%.

Application Number 95101076

Publication Number 1127161

Title Preparation of rare earth-containing rich silicon ultra stabilization Y-type molecular sieve

Abstract The preparation method uses NaY as raw material, under the existence of solid ReCl₃, the SiCl₄ is used to conduct gas phase reaction of dealumination and silicification to complete once through the NaY ultrastabilization and rare earth ion exchange. The cell constant a_0 of the molecular sieve made by said method is 2.430-2.460 nm, the rare earth content is 0.15-10.0 wt%, Na₂O content is less than 1.0 wt%. Said molecular sieve can be directly used in the preparation of cracking catalyst of petroleum hydrocarbon.

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

C01B 39/24

B01J 29/08

[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 97103682.9

[45]授权公告日 2000 年 11 月 1 日

[11]授权公告号 CN 1057977C

[22]申请日 1997.3.31 [24]颁证日 2000.10.14

[21]申请号 97103682.9

[73]专利权人 中国石油化工总公司

地址 100029 北京市朝阳区惠新东街甲 6 号

共同专利权人 中国石油化工总公司石油化工科学研究院

[72]发明人 杜 军 胡联良 李 峥

[56]参考文献

US4503023 1985. 3. 5 B01J29/06

US4701313 1987. 10. 20 C01B33/20

US5288396 1994. 2. 22 C10G47/20

审查员 阎 娜

[74]专利代理机构 石油化工科学研究院专利事务所

代理人 王凤桐

权利要求书 1 页 说明书 11 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 一种含富硅超稳 Y 沸石的催化剂组合物的制备方法

[57]摘要

一种含富硅超稳 Y 沸石的催化剂组合物的制备方法,它包括将含水量小于 90 0ppm 的、干燥空气携带的四氯化硅气体与 NaY 沸石和耐热无机氧化物的干燥成型物按四氯化硅总量:成型物=0.1~0.8:1 的重量比,在 150~550℃接触反应 10 分钟至 5 小时,所述干燥成型物中粒径 35~125 微米的颗粒占总颗粒数的 80%以上,NaY 沸石和耐热无机氧化物的重量比为 1:0.2~1.0,NaY 沸石的硅铝比为 3~6。该方法所用成型物流动性好,避免了聚结成块和堵塞的现象,易于实现连续化大规模生产。

ISSN 1008-4274

权 利 要 求 书

1. 一种含富硅超稳Y沸石的催化剂组合物的制备方法，其特征在于它包括将含水量小于900ppm的、干燥空气携带的四氯化硅气体与NaY沸石和耐热无机氧化物混合后干燥制得的成型物按四氯化硅总量：成型物=0.1~0.8:1的重量比，在150~550℃接触反应10分钟至5小时，所述成型物中粒径35~125微米的颗粒占总颗粒数的80%以上，NaY沸石和耐热无机氧化物的重量比为1:0.2~1.0，NaY沸石的硅铝比为3~6。

2. 根据权利要求1所述的方法；其特征在于所述耐热无机氧化物选自氧化硅、氧化铝、氧化硅-氧化铝、含磷的氧化铝、高岭土、改性高岭土、多水高岭土、硅藻土中的一种或几种。

3. 根据权利要求2所述方法，其特征在于所述耐热无机氧化物选自氧化硅、氧化铝、氧化硅-氧化铝、含磷的氧化铝中的一种或几种。

4. 根据权利要求3所述方法，其特征在于所述耐热无机氧化物指氧化硅。

5. 根据权利要求1所述方法，其特征在于所述四氯化硅与成型物的重量比为0.1~0.5:1。

6. 根据权利要求1所述方法，其特征在于所述反应温度为250~550℃。

7. 根据权利要求1所述方法，其特征在于所述反应时间为30分钟至3小时。

8. 根据权利要求1所述方法，其特征在于所述耐热无机氧化物指氧化硅，四氯化硅与成型物的重量比为0.1~0.5:1，反应温度为250~550℃，反应时间为30分钟至3小时。

9. 根据权利要求1~8任意一项所述方法，其特征在于所述NaY沸石与耐热无机氧化物的重量比为1:0.2~0.8。

本发明是关于一种含 Y 型沸石的催化剂组合物的制备方法，更具体地说是关于一种含富硅超稳 Y 沸石的催化剂组合物的制备方法。

超稳 Y 沸石是指晶胞较小，硅铝比较高的一类 Y 型沸石，此类沸石具有较高的热承载能力和对水蒸汽的高稳定性，并具有较低的氢转移活性和较高的汽油选择性，特别适合用作重油裂化催化剂的活性组分，它一般通过对硅铝比较低的 Y 型沸石进行脱铝而制备。

在众多的超稳 Y 型沸石的制备方法中 C.V. Dvid 和 P.K. Maher (Zeolite Chemistry and Catalysis, ACS Monograph 171, P 285~331, Washington D.C., 1976) 提出的水热脱铝法已成为应用最为广泛的方法之一，该方法先将 NaY 沸石用含铵离子的水溶液交换，以降低沸石中的钠离子含量，然后于 600~825℃ 在水蒸汽气氛下焙烧铵离子交换后的沸石，使其超稳化，该方法成本较低且易于工业化大规模生产，但用这种方法对 Y 型沸石进行抽铝，在骨架被脱除的同时，在沸石骨架中形成大量空位，而沸石自身骨架上的硅又不能及时填补这些空位，因而造成沸石产品的骨架容易崩塌，导致沸石产品的结构不稳定，结晶保留度较低，此外，用这种方法对 Y 型沸石进行抽铝时，因沸石粉末颗粒太小（一般为 0.1~10 微米），在固定床中进行时，会造成过高的压降，在工业上很难应用，而在倾斜窑式回转炉中进行时，沸石颗粒在流动中很难与水蒸汽进行均匀接触，一些沸石颗粒接触了过多的水蒸汽并脱除了过多的骨架铝，而另一些沸石颗粒则接触水蒸汽很少，骨架铝基本上未被脱除，这就导致了对沸石颗粒进行水热脱铝后产品性质不稳定，如两次同样条件的实验所得到的沸石产品的催化活性和/或选择性有很大差别，同一次实验各沸石颗粒的催化活性和/或选择性也有很大不同。

为解决水热脱铝法在回转炉中进行时不能得到性质均匀的沸石产品及不能用于固定床的问题，在 US 5, 288, 396 中所公开的加氢裂化方法中披露了一种沸石法的水热处理方法，该加氢裂化方法包括在加氢裂化和外加氢存在的条件下，将烃类原料与一种催化剂接触，所述催化剂含有晶胞大小为 24.20~24.40 埃的沸石，该沸石的制备方法包括；(a) 将至少一种耐热无机氧化物和

一种具有裂化活性的结晶硅铝酸盐沸石组分挤出成型, 所述结晶硅铝酸盐沸石的晶胞大小为24.40~24.95埃, 它选自由Y型沸石、改性Y型沸石、X型沸石和改性X沸石组成的一组中; 并且, (b) 在水蒸汽分压高于5.0 Psia下焙烧成型物, 焙烧条件应使结晶硅铝酸盐沸石的晶胞大小收缩至24.20~24.40埃, 采用该方法催化剂颗粒在回转炉中可均匀地和水蒸汽接触, 得到的催化剂组合物性质均匀, 该方法也可在固定床中进行, 但该方法却未解决水热脱铝法得到的沸石产品结晶保留度较低的问题, 同时, 该方法制备的催化剂组合物的颗粒较大, 直径至少1/32英寸(793.75微米), 因而它只适用于加氢裂化催化剂的制备, 不适用于流化床微球裂化催化剂的制备, 它所解决的问题也只是水热脱铝法中存在的, 因沸石颗粒过细, 沸石颗粒与水蒸汽不能均匀接触, 造成的沸石产品性质不均匀的问题。

为解决脱铝后沸石存在大量空位, 造成沸石产品结晶保留度下降较多的问题, US 4, 503, 023公开的超稳Y沸石的制备方法中采用将硅铝比较低的NaY或NH₄Y沸石与一种氟硅酸盐的水溶液反应, 用SiF₆²⁻脱除沸石中的骨架铝, 并将硅补入脱铝后所形成的骨架空位中, 该方法弥补了水热法骨架空位较多的缺陷, 产品的结晶保留度得到提高, 但该方法在反应过程中易产生一些有害的杂晶, 影响了沸石的使用性能, 由于大量氟硅酸盐的使用, 又带来了较严重的环境污染问题, 因而也不是一种非常理想的沸石的抽铝补硅方法。

另一类较理想且常用的沸石的脱铝补硅方法是将沸石与卤化硅进行气相反应的方法。

US 4, 701, 313公开了一种控制生产具有一定铝含量的含硅分子筛的方法, 该方法包括提供一种起始铝和硼含量均大于零的含硼Beta分子筛, 用四氯化硅处理该沸石, 处理的温度和时间足以使硅取代硼, 并且回收硼含量减少, 但保持起始铝含量的含硅沸石, 该方法针对的是含硼分子筛, 显然不适用于硅铝沸石。

特开平2-20, 562公开了一种Y型沸石的超稳化方法, 该方法包括在隔绝水的条件下, 于150~450℃的温度下, 将NaY沸石与气态四氯化硅反应, 使Y型沸石的晶胞常数收缩至24.20~24.60埃, 硅铝比提高至6.5~39.9, 相当于氧化铝含量为4.1~18.4重%, 所述原料沸石的硅铝比为3~6, 相当于氧化铝含量为18.5

~29.7重%，采用这种方法时，卤化硅可同时对沸石进行脱铝和补硅，所得产品骨架空位少，副产物为容易洗涤回收的、少量的NaCl和AlCl₃等物质，无明显的环境污染问题，但由于卤化硅和NaY沸石的反应比较剧烈，在较高温度进行反应时，沸石结构崩塌较严重，产品的结晶保留度不易控制在较高的水平。

为解决卤化硅气相脱铝法制备的超稳Y沸石结晶保留度仍不够高的问题，EP 0, 295, 471A₁提出了一种方法，即将干燥后的NaY沸石先用四氯乙烯稠化，然后与SiCl₄回流煮沸进行反应，反应后的产物过滤后先用非水溶剂，如甲醇、乙醇等进行洗涤，然后再用水洗，这样得到的超稳Y沸石的晶胞常数为24.53~24.60埃，结晶保留度可达85~95%，但这种方法由于采用了非水溶剂，因而操作不安全，生产成本也大大提高，难以进行大规模工业生产。

另一个值得注意的问题是，现有的卤化硅气相脱铝法所用原料均是用NaY沸石粉末作为反应的原料，由于NaY沸石粉末固有的物化性质所决定，也因为NaY沸石在反应过程中脱除的铝在少量水存在下可起到粘结剂的作用，因此，NaY沸石在反应过程中易聚结成块，且流动性很差，因而经常产生滞留在输送管道或回转炉中的滞留物，这些滞留物的硬度一般较大，容易造成管道的堵塞，即使不发生堵塞也容易和后面输入的沸石混合，产生混料，引起这部分沸石与卤化硅接触时间过长，造成反应不均匀，得到的产品的性质也不均匀，甚至于这部分沸石因与卤化硅反应时间过长，造成沸石的结构崩塌，影响沸石产品的结晶保留度，因卤化硅和NaY沸石的反应是在封闭体系中进行，采用机械臂疏通堵塞部分的方法是不可行的，往往易出现由于设备堵塞而产生高温带压操作的各种事故，如何解决这一问题已成为一个急待解决课题，再者，卤化硅对NaY沸石脱铝补硅的反应是一个强放热反应，易造成局部过热，使该过热局部的沸石的结构在未补硅之前就已崩塌，这也是造成沸石产品结晶保留度下降的另一个原因，因而基于上述存在的问题，严格说来，这种脱铝补硅方法目前只适用于小量，如几克，几十克NaY沸石的脱铝补硅，而不易实现连续化大规模工业生产。

本发明的目的是克服现有卤化硅气相脱铝法存在的NaY沸石易聚结成块，流动性差，易生成滞留物，易造成堵塞，从而不易实现连续化工业生产的

缺点，提供一种不易聚结成块，流动性好，不易造成堵塞，易实现连续化工业产生的含富硅超稳 Y 沸石的催化剂组合物的制备方法。

本发明提供的方法包括将含水量小于 900ppm 的、干燥空气携带的四氯化硅气体与 NaY 沸石和耐热无机氧化物混合后干燥制得的成型物成型物按四氯化硅总量：成型物 = 0.1~0.8 : 1 的重量比，在 150~550℃ 接触反应 10 分钟至 5 小时，所述干燥成型物中粒径 35~125 微米的颗粒占总颗粒数的 80% 以上，NaY 沸石和耐热无机氧化物的重量比为 1 : 0.2~1.0，NaY 沸石的硅铝比为 3~6。

按照本发明提供的方法，所用四氯化硅是一种强吸水物质，与水反应可生成 HCl，它可以在反应过程中破坏沸石的结构，也会腐蚀设备，因而要求携带四氯化硅的干燥空气中的水含量小于 900ppm，最好小于 600ppm，NaY 沸石与耐热无机氧化物的成型物中水含量应小于 10 重%，最好小于 4 重%。

所述成型物中的耐热无机氧化物可以是任意可作为催化剂组分的无机氧化物，常用的耐热无机氧化物为氧化硅、氧化铝、氧化硅-氧化铝、含磷的氧化铝，各种粘土如高岭土、改性高岭土、多水高岭土、硅藻土中的一种或几种，优选氧化硅、氧化铝、氧化硅-氧化铝、含磷的氧化铝中的一种或几种，更为优选氧化硅。所述成型物可以通过将 NaY 沸石与硅溶胶、铝溶胶、磷铝溶胶或硅铝溶胶混合均匀然后成型、干燥而制备，所述成型的方法可采用喷雾成型，挤条切粒或滴球成型等各种已有的方法，最好采用喷雾成型的方法。

所述 NaY 沸石与耐热无机氧化物的重量比可以是 1 : 0.2~1，优选 1 : 0.2~0.8。

所述四氯化硅与成型物的重量比可以是 0.1~0.8 : 1，优选 0.1~0.5 : 1。所述反应的温度优选 250~550℃，反应时间优选 30 分钟至 3 小时。

按照本发明提供的方法，成型物和四氯化硅反应后得到的产物可用现有的方法进行处理，例如，可用干燥空气吹扫 10 分钟至 2 小时，冷却后的产物用去离子水洗涤以除去可溶性的钠离子、氯离子、铝离子等副产物，得到的组合物中含晶胞常数 24.30~24.50 埃，结晶保留度大于 85% 的富硅超稳 Y 沸石，组合物中氧化钠的含量小于 1 重%，它可以直接用作烃转化催化剂特别是催化裂化催化剂，也可以经其它改性或加入其它组分制备成烃转化催化剂，特别是催化裂化催化剂。例如，可将其按催化裂化催化剂各组分的配比，将其分散

在全合成或半合成载体中，按常规方法制备成含超稳Y沸石的催化裂化催化剂，也可以将其用含稀土离子的水溶液交换上稀土，再按常规方法将其分散在全合成或半合成载体中，制备出含稀土超稳Y沸石的催化裂化催化剂。又例如，可在该催化剂组合物中引入加氢活性金属组分，如第VIII族和第VIB族金属，直接作为加氢裂化催化剂，或再加入其它载体粘结剂制备成加氢裂化催化剂。

本发明提供的方法具有如下优点：

(1) 本发明采用先将NaY沸石和耐热无机氧化物混合均匀，制备成粒径35~125微米的颗粒数占总颗粒数80%以上的成型物，然后再将成型物和四氯化硅反应的方法，所述成型物流动性好，不易聚结成块，因而避免了堵塞及滞留物的生成，是一种易于实现连续化工业生产的方法，例如，按照本发明提供的方法，利用中型装置制备出粒径37.79~123.59微米的颗粒占总颗粒数86.28%的成型物，将该成型物在回转炉中与四氯化硅反应，未发现堵塞现象和结块现象，也未发现滞留物，反应可连续地顺利进行。

(2) 在本发明提供的方法中，耐热无机氧化物和NaY沸石之间具有相互作用，一种作用是耐热无机氧化物对沸石本体的稀释作用，这使四氯化硅与沸石骨架发生脱铝反应放出的反应热能部分被耐热无机氧化物吸收，并被气流带走，避免了局部过热造成的沸石结构的破坏，这有利于沸石结晶保留度的提高；另一种作用是耐热无机氧化物对沸石中Na⁺的稀释作用，因NaY沸石含钠离子浓度较高，而耐热无机氧化物中含钠量较低，这就在沸石和耐热无机氧化物之间形成了钠离子的浓度梯度，在高温下用四氯化硅处理沸石的同时，也促进了沸石中Na⁺向耐热无机氧化物中的迁移，有利于产品中Na⁺含量的降低。由于上述两方面的作用，按照本发明提供的方法制备出的催化剂组合物中，富硅超稳Y沸石的结晶保留度可达85%以上，氧化钠含量小于1重%，不低于现有技术水平，例如，按照本发明提供的方法，在温度250~500℃，反应时间40~120分钟，四氯化硅与成型物重量比0.10~0.44，成型物中NaY沸石与耐热无机氧化物重量比0.26~0.63的条件下，将NaY沸石和氧化硅的成型物与四氯化硅反应，得到的催化剂组合物中的富硅超稳Y沸石的结晶保留度可达85~91%，晶胞常数为24.31~24.52埃，氧化钠含量为0.28~0.90重%。

(3) 采用本发明提供的方法制备出的含富硅超稳Y沸石和耐热无机氧化物的催化剂组合物及利用该组合物进一步制备出的催化裂化催化剂具有与现有技术方法制备出的催化剂相当或更高的催化性能。例如按照本发明提供的方法, 以NaY沸石和二氧化硅重量比为0.63的NaY沸石和二氧化硅的成型物为起始物制备出一种催化剂组合物, 以馏程为227~475℃的蜡油为原料, 在反应温度482℃, 空速16小时⁻¹, 剂油重量比为4的条件下, 对经800℃ 100%水蒸汽处理过4小时的催化剂组合物的催化性能进行评价, 蜡油转化率可达87.4重%, 汽油产率可达59.8重%; 将上述制备成的催化剂组合物用RECl₃水溶液交换上3.1重%的稀土(以氧化物计), 并在800℃用100%水蒸汽处理4小时后, 在与上述反应条件相同的情况下评价其活性, 蜡油转化率可达84.5重%, 汽油产率可达66.6重%。又例如, 将上述催化剂组合物先用RECl₃水溶液交换引入稀土, 在将其分散在固含量40%的含20重%固含量为25重%的硅溶胶的苏州高岭土浆液中, 干燥成型, 得到的产物在800℃用100%水蒸汽处理4小时后制备出含氧化铝31.7重%, 氧化稀土1.1重%, 氧化钠0.19重%的催化裂化催化剂, 在与上述相同的反应条件下对其催化性能进行评价, 蜡油转化率可达79.9重%, 汽油产率可达60.6重%。

下面的实施例将对本发明做进一步说明。

实例1

将硅铝比4.0, 晶胞常数 24.73埃, 氧化钠含量16.0重%, 固含量65.0重%的NaY沸石(齐鲁石化公司催化剂厂出品)73.0克研磨后与二氧化硅含量25.0重%, PH=4~5的硅溶胶(北京长虹化工厂出品)50.0克及去离子水20毫升混合均匀, 过滤, 在110℃烘干, 筛取粒径35~125微米的颗粒45.0克放入管式炉中, 在400℃温度下通入水含量600ppm的干燥空气吹扫两小时, 以脱除成型物中的水分, 升温至500℃, 以35毫升/分钟的速度通入干燥空气携带的四氯化硅(SiCl₄含量95重%, 天津大沽化工厂出品)反应60分钟, 四氯化硅的用量为20.8克(四氯化硅与成型物重量比为0.44), 反应后以100毫升/分钟的速度通入干燥空气吹扫1小时, 取出样品未发现有聚结成块的现象, 用去离子水洗涤, 除去可溶性Na⁺、Cl⁻和Al³⁺等副产物, 在110℃烘干, 得含富硅超稳Y沸石

的催化剂组合物, 记为A, 其氧化钠含量, 组合物中沸石的晶胞常数, 结晶保留度, 及崩塌温度列于表1中, 其中氧化钠含量用原子吸收法测定, 晶胞常数, 结晶保留度用X光衍射法测定, 崩塌温度用差热(DTA)法测定.

实例2

将硅铝比4.5, 晶胞常数 24.71埃, 氧化钠含量15.8重%, 固含量65.0重%的NaY沸石(齐鲁石化公司催化剂厂出品)450克研磨后与硅溶胶(规格同实例1)500.0克及去离子水150毫升混合均匀, 过滤, 在110℃烘干, 筛取粒径35~125微米的颗粒80.0克放入管式炉中, 在300℃温度下通入水含量800ppm的干燥空气3小时, 以脱除成型物中的水分, 降温至250℃, 以20毫升/分钟的速度通入干燥空气携带的四氯化硅(规格同实例1)40分钟, 四氯化硅的用量为18.5克(SiCl_4 与成型物重量比为0.22), 反应后以100毫升/分钟的速度通入干燥空气, 吹扫2小时, 取出样品, 未发现有聚结成块的现象, 用氯化稀土(氧化铈含量大于45重%, 包头化工厂出品, 工业级)水溶液按沸石成型物: $\text{RECl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ = 1: 0.13: 10的重量比将产物交换30分钟, 交换温度85℃, 过滤、洗涤至无 Cl^- 在110℃烘干, 得含稀土富硅超稳Y沸石的催化剂组合物, 记为B, 其氧化钠含量, 氧化稀土含量, 组合物中沸石的晶胞常数, 结晶保留度及崩塌温度列于表1中, 其中稀土含量测定采用X光荧光分析法.

实例3

将硅铝比5.05, 晶胞常数 24.66埃, 氧化钠含量15.6重%, 固含量75.0重%的NaY沸石(齐鲁石化公司催化剂厂出品)8.0公斤研磨后与硅溶胶(规格同实例1)15.0公斤及去离子水13.0公斤装入100立升中型成胶罐中, 混合打浆, 搅拌均匀, 输送至中型喷雾塔中(丹麦APV公司引进, 生产能力每小时蒸发水量100Kg), 在550℃温度下喷雾成型, 成型物的粒径分布如表2所示, 粒径分布采用英国Malvern公司生产的MasterSizer E 3600型激光粒度仪测定. 将成型物7.0公斤用含水量600ppm的干燥空气在450℃下吹扫2小时, 以脱除其中的水分, 将成型物以0.16公斤/分的速度连续通入回转炉中, 同时, 在450℃条件下, 以875毫升/分的速度通入干燥空气携带的四氯化硅(规格同实例1), 使成型物与四

氯化硅的接触时间为120分钟，四氯化硅用量为1.1公斤（ SiCl_4 与成型物的重量比为0.15），反应后的样品用速度为8.75升/分的干燥空气吹扫1小时，反应过程可连续完成，无聚结成块、堵塞的现象发生，回转炉中基本无滞留物。用氯化稀土（规格同实例2）水溶液按沸石成型物： RECl_3 ： H_2O = 1：0.21：10的重量比，在85℃下将产物交换0.5小时，过滤、洗涤至无 Cl^- ，110℃烘干，得含稀土超稳Y沸石的催化剂组合物，记为C，其氧化钠含量，稀土含量及组合物中沸石的晶胞常数，结晶保留度和崩塌温度列于表1中。

实例4

称取实例3中制备的四氯化硅脱铝前的成型物100克置于管式炉中，在400℃温度下通入水含量600 ppm的干燥空气3小时，然后降温至300℃，以5毫升/分钟的速度通入干燥空气携带的四氯化硅（规格同实例1）反应60分钟，四氯化硅的用量为10.5克（ SiCl_4 与成型物重量比为0.10），反应后以100毫升/分钟的速度通入干燥空气，吹扫1小时，取出样品，未见聚结成块的现象，用氯化稀土（规格同实例2）水溶液按沸石成型物： RECl_3 ： H_2O = 1：0.13：10的重量比，在85℃将反应产物交换0.5小时，过滤，110℃烘干，得含稀土超稳Y沸石的催化剂组合物，记为D，其氧化钠含量，氧化稀土含量及组合物中沸石的晶胞常数，结晶保留度及崩塌温度列于表1中。

实例5

称取按实例1制备的四氯化硅脱铝前的成型物45.0克放入管式炉中，在400℃温度下通入水含量800 ppm的干燥空气3小时，然后在同样的温度下切换速度为5毫升/分钟的干燥空气携带的四氯化硅（规格同实例1）反应60分钟，四氯化硅的用量为20.8克（ SiCl_4 与成型物重量比为0.44），反应后以100毫升/分钟的速度通入干燥空气，吹扫1小时，用去离子水洗涤以除去可溶性 Na^+ 、 Cl^- 和 Al^{3+} 等副产物，过滤，110℃烘干，得含富硅超稳Y沸石的催化剂组合物，记为E，其氧化钠含量，组合物中沸石的晶胞常数，结晶保留度及崩塌温度列于表1中。

实例6

称取实例3制备的四氯化硅脱铝前的成型物100.0克置于管式炉中, 在450℃条件下通入含水量900 ppm的干燥空气脱水2小时, 然后降温至250℃, 切换速度为5毫升/分钟的干燥空气携带的四氯化硅(规格同实例1)反应45分钟, 四氯化硅的用量为15.8克(SiCl_4 与成型物重量比为0.15), 反应后以100毫升/分钟的速度通入干燥空气,吹扫2小时, 取出产物, 未发现聚结成块的现象。用氯化稀土(规格同实例2)水溶液按沸石成型物: $\text{RECl}_3:\text{H}_2\text{O}=1:0.24:10$ 的重量比, 将产物在85℃的温度下交换0.5小时, 过滤、洗涤至无 Cl^- , 得含稀土超稳Y沸石的催化剂组合物, 记为F, 其氧化钠、氧化稀土含量及组合物中沸石的晶胞常数, 结晶保留度和崩塌温度列于表1中。

表1

实例 编号	催化剂 编号	氧化钠含 量, 重%	氧化稀土 含量, 重%	晶胞常数, 埃	结晶保留 度, %	崩塌温度, ℃
1	A	0.69	0	24.31	85	1000
2	B	0.28	1.8	24.52	85	1011
3	C	0.43	3.1	24.39	90	1092
4	D	0.90	3.1	24.43	86	1034
5	E	0.30	0	24.39	89	1059
6	F	0.73	4.5	24.43	91	1070

表2

粒度范围, 微米	占总量的百分数	粒度范围, 微米	占总量的百分数
0.50-1.32	0.00	25.46-31.01	0.31
1.32-1.60	0.00	31.01-37.79	2.25
1.60-1.95	0.00	37.79-46.03	5.64
1.95-2.38	0.00	46.03-56.09	10.72
2.38-2.90	0.00	56.09-68.33	16.92
2.90-3.53	0.00	68.33-83.26	20.71
3.53-4.30	0.00	83.26-101.44	19.04
4.30-5.24	0.00	101.44-123.59	13.25
5.24-6.39	0.00	123.59-150.57	6.96
6.39-7.78	0.01	150.57-183.44	2.43
7.78-9.48	0.15	183.44-223.51	0.12
9.48-11.55	0.26	223.51-272.31	0.00
11.55-14.08	0.28	272.31-331.77	0.00
14.08-17.15	0.11	331.77-404.21	0.01
17.15-20.90	0.00	404.21-492.47	0.47
20.90-25.46	0.00	492.47-600.00	0.35

实例 7

将实例4制备的催化剂组合物D 45.0克研磨成细粉, 与34克固含量40重%的高岭土(苏州机选高岭土, 苏州高岭土公司出品, 固含量86%, 含 SiO_2 39重%, Al_2O_3 46重%)浆液混合, 浆液中含硅溶胶(规格同实例1) 20重%, 干燥成型, 筛取20~40目的颗粒, 在800℃用100%水蒸汽老化4小时, 得催化剂, 记为G, 催化剂G中含氧化铝31.7重%, 氧化稀土1.1重%, Na_2O 0.19重%, 其中氧化铝含量采用化学分析法测定, 氧化钠含量及氧化稀土含量测定方法同前。

实例 8~10

下面的实施例说明按本发明提供的方法制备的催化剂的催化性能。

将实例3和6制备的催化剂组合物C和F分别在800℃用100%水蒸汽老化4小时，制得催化剂H和I。以馏程为235~337℃的直馏轻柴油为反应原料，催化剂装量5克，在小型固定床反应装置上分别评价催化剂G、H、I的催化活性，反应条件为：反应温度360℃，重量空速16.0小时⁻¹，剂油重量比3.2，反应产物用气相色谱分析，结果列于表3中。

表3

实例编号	8	9	10
催化剂编号	G	H	I
微活指数, 重%	73.0	86.0	85.0

实例11~13

下面的实施例说明按本发明提供的方法制备的催化剂的催化性能。

以馏程为227~475℃的蜡油为反应原料，催化剂装量5克，在小型固定床反应装置上分别评价催化剂G、H、I的催化活性，反应条件为：反应温度482℃，重量空速16.0小时⁻¹，剂油重量比4.0，反应产物用气相色谱分析，结果列于表4中。

表4

实例编号	11	12	13
催化剂编号	G	H	I
转化率, 重%	79.9	87.4	84.5
产品分布, 重%			
气体	15.8	22.9	14.1
焦炭	3.5	4.7	3.8
汽油	60.6	59.8	66.6
柴油	14.6	9.6	12.4
>330℃馏分	5.5	3.0	3.1